

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-235487

(43)Date of publication of application : 20.10.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61
G21K 4/00

(21)Application number : 60-078035

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1985

(72)Inventor : TAKAHASHI KENJI

(54) PHOSPHOR AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A phosphor of the formula I (wherein MII is Ba, Sr or Ca; X and X' are each independently Cl, Br or I, provided that $X=X'$, X'' is X or F; Ln is a rare earth metal selected from among Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb and Lu; $0.1 \leq a \leq 10.0$; $0 < b \leq 10.0$; $0 < x \leq 0.2$); and $10^{-6} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$.

EXAMPLE: A phosphor of the formula II.

USE: An Eu^{2+} -activated composite halide phosphor which exhibits an excellent stimulated luminescence brightness (near ultraviolet W blue) when excited with an electromagnetic wave of 450W1,000nm after exposure to a radiation and useful for a radiation-activated screen and a radiation image converting panel.

PREPARATION: Raw materials of phosphor such as at least two alkaline earth metal halides selected from among BaCl_2 , SrBr_2 , CaI_2 , etc., a cesium halide such as CsBr , CsI , etc., a halide, oxide, etc. of the above rare earth elements and a halide, oxide, etc. of Eu are mixed in an amount ratio corresponding to the formula III. The mixture is calcined in a neutral or weakly reducing atmosphere at 400W1,300° C for 0.5W6hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

Best Available Copy

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-235487

⑮ Int.Cl.⁴

C 09 K 11/61
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号

7215-4H
8406-2G

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月20日

審査請求 未請求 発明の教 2 (全8頁)

⑬ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑯ 特 願 昭60-78035

⑰ 出 願 昭60(1985)4月11日

⑱ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；X''はF、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；LnはSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値であ

り、yは $1.0^{-2} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲の数値である)

で表わされる希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体。

2. 組成式(I)におけるyが $1.0^{-2} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるaが $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるbが $0 < b \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

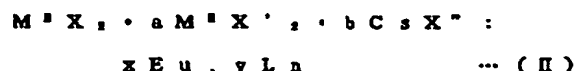
5. 組成式(I)における M^I がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるXおよびX'がそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 組成式(I)におけるxが $1.0^{-2} \leq x \leq$

10⁻²の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

8. 化学量論的に組成式(II)：



(ただし、M^IはBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；X''はF、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；LnはSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてaは0.1≦a≦10.0の範囲の数値であり、bは0<b≦10.0の範囲の数値であり、xは0<x≦0.2の範囲の数値であり、yは10⁻⁴≦y≦1.8×10⁻¹の範囲の数値である)

0の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)におけるM^IがBaであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

13. 組成式(II)におけるXおよびX'がそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

14. 組成式(II)におけるxが10⁻⁴≦x≦10⁻²の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

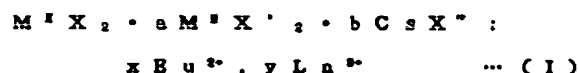
15. 蛍光体原料混合物の焼成を500乃至1000℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されている複合ハロゲン化

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を中性雰囲気もしくは真空雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、M^I、X、X'、X''、Ln、a、b、xおよびyの定義は前述と同じである)

で表わされる希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の製造法。

9. 組成式(II)におけるyが10⁻⁴≦y≦1.6×10⁻¹の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)におけるaが0.3≦a≦3.3の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(II)におけるbが0<b≦2.

物蛍光体およびその製造法に関するものである。

[発明の背景]

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体(M^IFX；Eu²⁺、ただしM^IはBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、Xは弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。この蛍光体は、X線などの放射線で励起すると近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、X線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光(遅延発光)を示すものである。

また、上記の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、下記組成式で表わされる新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体について、既に特許出願している(特願昭58-193161号)。

組成式： $M^I X_2 \cdot a M^I X' : x Eu^{2+}$

(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

さらに、本出願人は、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体に特定のアルカリ金属ハロゲン化合物を添加した下記組成式で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体についても、既に特許出願している(特願昭59-22169号)。

組成式：

$M^I X_2 \cdot a M^I X' : b M^I X'' : x Eu^{2+}$

(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^I はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であ

り、および蛍光体の輝度性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

【発明の要旨】

上記特願昭59-22169号の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、上記特願昭58-193161号の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体にハロゲン化ルビジウムおよび／またはハロゲン化セシウムを特定量含有することによりその輝度発光輝度が向上したものであるが、本発明は、さらにこの特願昭59-22169号の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝度発光輝度を向上させることを目的とするものである。

すなわち、本発明は、X線などの放射線を照射したのち450～1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの輝度発光輝度の向上した上記特願昭59-22169号の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

り；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；X''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

これらの新規な蛍光体は、上記の出願明細書に記載されているようにそのX線回折パターンから、前記 $M^I F X : Eu^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると405nm付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示すものである。また、これらの蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後450～1000nmの波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光(輝度発光)を示す。従って、これら蛍光体はX線撮影などに用いられる放射線増感スク

本発明者は、上記目的を達成するために、上記特願昭59-22169号の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体のうち、ハロゲン化セシウムが添加された蛍光体(すなわち上記組成式において $M^I = Cs$ である蛍光体)について種々の研究を行なった。その結果、該蛍光体を特定量の希土類元素で共賦活することによって得られる蛍光体は高輝度の輝度発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明の蛍光体は、組成式(I)：

$M^I X_2 \cdot a M^I X' : b Cs X'' :$

$x Eu^{2+} \cdot y Ln^{3+} \dots (I)$

(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；X''はF、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；LnはSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、

Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値であり、yは $10^{-2} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲の数値である)

で表わされる希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体である。

また本発明の蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(II)：



(ただし、 M^I 、 X 、 X' 、 X'' 、 Ln 、 a 、 b 、 x および y の定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を中性雰囲気もしくは還元性雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

本発明は、上記特願昭59-22169号に記

ン化セシウム、および

3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

4) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。

ここで、上記1)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化物が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム(NH_4X ；ただし、 X はCl、BrまたはIである)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、2)のハロゲン化セシウム、3)の希土類化合物および4)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に組成式(II)：

表されている新規な二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体のうち、ハロゲン化セシウムが添加された蛍光体を特定量の希土類元素で共賦活することにより、該蛍光体にX線などの放射線を照射したのち450~1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの輝度発光輝度の向上を実現するものである。

【発明の構成】

本発明の希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができ。

まず、蛍光体原料として、

1) $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 BaI_2 、 SrI_2 および CaI_2 からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、

2) CsF 、 $CsCl$ 、 $CsBr$ および CsI からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲ



(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； X'' はF、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； Ln はSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値であり、yは $10^{-2} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、輝度発光輝

度の点から、組成式(II)において希土類元素の賦活量を変わす γ 値は $10^{-2} \leq \gamma \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。また、ハロゲン化セシウム(CsX)の量を変わす b 値は $0 < b \leq 2.0$ の範囲にあるのが好ましい。同じく輝度発光輝度の点から、組成式(II)における $M^{\text{I}}X_2$ と $M^{\text{II}}X_3$ の割合を変わす a 値は $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲にあるのが好ましく、更に好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲であり、 X および X' はそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであるのが好ましい。また、ユーロピウムの賦活量を変わす x 値は $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)～4)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよいし、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、この混合物を 100°C 以上の温度で長時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)および4)の蛍光体原料を混合することによって行

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $400 \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲が適当であり、好ましくは $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲である。発光輝度などの点から、蛍光体の融点(約 875°C)より低い温度で焼成を行なうのが特に好ましい。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～8時間が適当である。焼成雰囲気としては、酸素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気、または少量の水素ガスを含有する酸素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気等の還元性雰囲気を利用する。一般に上記4)の蛍光体原料として、ユーロピウムの価数が三価のユーロピウム化合物が用いられる

なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を溶液の状態に混合し、この溶液を加温下(好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$)で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記3)および4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)～4)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)および3)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)～4)の蛍光体原料を溶液の状態に混合し、この溶液を乾燥する方法、あるいは上記1)および4)の蛍光体原料を溶液の状態に混合し、この溶液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記2)および3)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

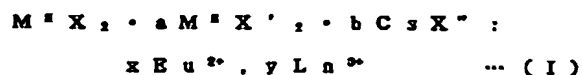
が、その場合に焼成過程において三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに還元される。

なお、上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を一度焼成した後にその焼成物を放冷後粉砕し、さらに再焼成(二次焼成)を行なう方法を利用してもよい。再焼成は、上記の中性雰囲気または還元性雰囲気下で、 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ の焼成温度で0.5～12時間かけて行なわれる。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって、下記組成式(I)で表わされる本発明の希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体が製造される。

組成式(I)：



(ただし、 M^2 、 X 、 X' 、 X'' 、 L_n 、 a 、 b 、 x および y の定義は前述と同じである)

なお、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体は、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後、 $450 \sim 1000 \text{ nm}$ の可視乃至赤外線領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域(発光のピーク波長: 405 nm 付近)に蛍光(瞬発光)を発し、 L_n で共賦活されていない $M^2 X_2 \cdot a M^2 X'_2 \cdot b Cs X''$: Eu^{2+} 蛍光体とほぼ同一の瞬発光スペクトルおよび瞬発励起スペクトルを示す。

また、本発明の蛍光体は、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると近紫外乃至青色領域に蛍光(瞬発光)を示し、その発光スペクトルのピーク波長も上記瞬発光とほぼ同等な領域にある。

本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とする X 線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される輝度性蛍光体利用の放射線像変換方

に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて 850°C の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、イットリウムで共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.1 CsBr:0.002Eu^{2+}, 0.0002Y^{3+}$)を得た。

【実施例2】

実施例1において、塩化イットリウムの添加量を0.64gに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、イットリウムで共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.1 CsBr:0.002Eu^{2+}, 0.002Y^{3+}$)を得た。

【実施例3】

実施例1において、塩化イットリウムの添加量を8.4gに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、イットリウムで共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン

法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、また同じく医療診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として、非常に利用価値の高いものである。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】

臭化バリウム($BaBr_2 \cdot 2H_2O$) 333.2g、塩化バリウム($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 244.3g、および臭化ユーロピウム($EuBr_2$) 0.783gを蒸留水(H_2O) 800mlに添加し、混合して水溶液とした。この水溶液を 60°C で3時間減圧乾燥した後、さらに 150°C で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物に臭化セシウム($CsBr$) 21.3mg、塩化イットリウム($YCl_3 \cdot 7H_2O$) 84mgを充分に混合した後アルミナルツボに充填し、これを高温電気炉

化合物蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.1 CsBr:0.002Eu^{2+}, 0.02Y^{3+}$)を得た。

【実施例4】

実施例1において、塩化イットリウムの添加量を32gに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、イットリウムで共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.1 CsBr:0.002Eu^{2+}, 0.1Y^{3+}$)を得た。

【比較例1】

実施例1において、蛍光体原料混合物に塩化イットリウムを添加しないこと以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.1 CsBr:0.002Eu^{2+}$)を得た。

【比較例2】

実施例1において、塩化イットリウムの添加量を84gに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、イットリウムで共

賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体 ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.1 \text{CsBr} : 0.002 \text{Eu}^{2+}, 0.2 \text{Y}^{3+}$) を得た。

次に、実施例1～4および比較例1、2で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、半導体レーザー光 (780nm) で励起したときの輝度発光輝度を測定した。その結果を第1図にまとめて示す。

第1図は、 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.1 \text{CsBr} : 0.002 \text{Eu}^{2+}, \gamma \text{Y}^{3+}$ 蛍光体におけるイットリウムの含有量 (γ 値) と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

第1図から明らかなように本発明の $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.1 \text{CsBr} : 0.002 \text{Eu}^{2+}, \gamma \text{Y}^{3+}$ 蛍光体は、 γ 値が $10^{-3} \leq \gamma \leq 1.8 \times 10^{-1}$ の範囲にある場合に輝度発光輝度が向上した。特に、 γ 値が $10^{-3} \leq \gamma \leq 1.6 \times 10^{-1}$ の範囲にある蛍光体は高輝度の輝度発光を示した。

【実施例5】～【実施例14】

実施例1において、塩化イットリウムの代りに

下記第1表に示す希土類化合物をそれぞれ0.02モル用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、各種の希土類元素 (Ln) で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体 ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.1 \text{CsBr} : 0.002 \text{Eu}^{2+}, 0.02 \text{Ln}^{3+}$) を得た。

以下余白

第1表

実施例	希土類化合物	添加量 (g)
5	ScF_3	2.04g
6	YF_3	2.92g
7	GdF_3	4.28g
8	$\text{GdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.40g
9	GdBr_3	7.94g
10	GdI_3	10.76g
11	TbBr_3	7.98g
12	ErBr_3	8.14g
13	TmCl_2	5.47g
14	LuF_3	4.64g

次に、実施例5～14で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、半導体レーザー光 (780nm) で励起したときの輝度発光輝度を測定した。その結果を第2表に示す。なお、第2表には比較例1の結果も併記した。

第2表

実施例	共賦活剤	相対発光輝度
5	Sc^{3+}	115
6	Y^{3+}	120
7	Gd^{3+}	120
8	Gd^{3+}	155
9	Gd^{3+}	145
10	Gd^{3+}	150
11	Tb^{3+}	130
12	Er^{3+}	130
13	Tm^{3+}	130
14	Lu^{3+}	105
比較例1	-	100

第2表から明らかなように、本発明の希土類元素で共賦活された二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体 (実施例5～14) は、希土類元

第3表

素で共賦活されていない二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（比較例1）と比べて顕著に高い発光輝度を示した。

〔実施例15〕

実施例8において、臭化セシウムの代りに塩化セシウム（CsCl）18.8gを用いること以外は実施例8の方法と同様の操作を行なうことにより、ガドリニウムで共賦活された二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaCl₂・BaBr₂・0.1CsCl:0.002Eu²⁺・0.02Gd³⁺）を得た。

次に、実施例15で得られた蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、半導体レーザー光（780nm）で励起したときの輝度発光輝度を測定した。その結果を第3表に示す。なお、第3表には比較例1の結果も併記した。

相対発光輝度

実施例15	130
-------	-----

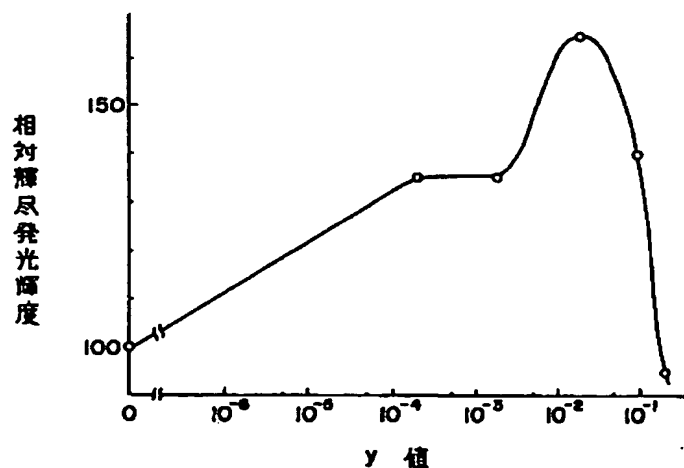
比較例1	100
------	-----

第3表から明らかなように、本発明のBaCl₂・BaBr₂・0.1CsCl:0.002Eu²⁺・0.02Gd³⁺蛍光体は、比較のためのBaCl₂・BaBr₂・0.1CsBr:0.002Eu²⁺蛍光体よりも高い発光輝度を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の希土類元素で共賦活された二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaCl₂・BaBr₂・0.1CsBr:0.002Eu²⁺・yY³⁺蛍光体におけるy値と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.